

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000384

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-008019
Filing date: 15 January 2004 (15.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/000384

04PC726

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 1月15日

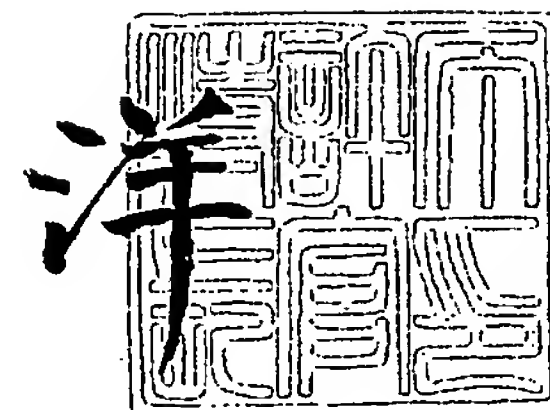
出願番号
Application Number: 特願2004-008019
[ST. 10/C]: [JP2004-008019]

出願人
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

2005年 2月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3010241

【書類名】 特許願
【整理番号】 JP032323
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 16/44
H01L 21/285
【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 長谷川 敏夫
【特許出願人】
【識別番号】 000219967
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099944
【弁理士】
【氏名又は名称】 高山 宏志
【電話番号】 045-477-3234
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 062617
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9606708

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

成膜温度に加熱された被処理基板に金属化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給して CVD により金属窒化膜を形成する第 1 ステップと、前記金属化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第 2 ステップとからなるサイクルを 1 サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記被処理基板の前記成膜温度は 450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧は 30 Pa 以下であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】

成膜温度に加熱された被処理基板に Ti 化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給して CVD により TiN 膜を形成する第 1 ステップと、前記 Ti 化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第 2 ステップとからなるサイクルを 1 サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記被処理基板の前記成膜温度は 450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧は 30 Pa 以下であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】

前記 Ti 化合物ガスは $TiCl_4$ であり、前記窒素含有還元ガスは、 NH_3 であることを特徴とする請求項 2 に記載の成膜方法。

【請求項 4】

前記 1 サイクルでの成膜厚さが 0.63 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 5】

前記窒素含有還元ガスの分圧は 20 Pa 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 6】

前記 1 サイクルでの成膜厚さが 2.50 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記第 1 ステップと第 2 ステップとを 1 サイクル以上繰り返す成膜は成膜初期の第 1 成膜工程として実施することを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の成膜方法。

【請求項 8】

前記第 1 成膜工程の後、連続的な CVD による成膜を行う第 2 成膜工程を具備したことを特徴とする請求項 7 に記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記第 1 成膜工程の後、連続して前記窒素含有還元ガスの分圧を 30 Pa 以上にして前記第 1 ステップと前記第 2 ステップとからなるサイクルを 1 サイクル以上行う第 2 成膜工程を具備したことを特徴とする請求項 7 に記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記第 2 成膜工程の成膜温度は 450℃以上であることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の成膜方法。

【請求項 11】

前記第 1 成膜工程において 5～50 nm の膜厚に前記金属窒化膜を形成した後、前記第 2 成膜工程において 5～95 nm の膜厚に前記金属窒化膜を形成することを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の成膜方法。

【請求項 12】

成膜温度に加熱された被処理基板に金属化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給して CVD により金属窒化膜を形成する第 1 ステップと、前記金属化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第 2 ステップとからなるサイクルを 1 サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記成膜温度が450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧を P_g (Pa)、1回の前記第1ステップにおいて形成される前記金属窒化膜の膜厚を T_{hk} (nm) とするとき、以下の(1)式で示される成膜指標 D_i の値が5.0以下となるように前記 P_g および前記 T_{hk} を設定することを特徴とする成膜方法。

$$D_i = 3.5 \times \log_{10} (P_g) + \log_{10} (T_{hk}) \quad \dots\dots (1)$$

【請求項13】

前記第1ステップで形成される前記金属窒化膜の膜厚は、当該金属窒化膜を構成する金属窒化物分子の大きさのほぼ2倍であることを特徴とする請求項12に記載の成膜方法。

【請求項14】

成膜温度に加熱された被処理基板にTi化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給してCVDによりTiN膜を形成する第1ステップと、前記Ti化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第2ステップとからなるサイクルを1サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記成膜温度が450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧を P_g (Pa)、1回の前記第1ステップにおいて形成される前記TiN膜の膜厚を T_{hk} (nm) とするとき、以下の(1)式で示される成膜指標 D_i の値が5.0以下となるように前記 P_g および前記 T_{hk} を設定することを特徴とする成膜方法。

$$D_i = 3.5 \times \log_{10} (P_g) + \log_{10} (T_{hk}) \quad \dots\dots (1)$$

【請求項15】

前記Ti化合物ガスは $TiCl_4$ であり、前記窒素含有還元ガスは、 NH_3 であることを特徴とする請求項14に記載の成膜方法。

【請求項16】

前記第1ステップで形成される前記TiN膜の膜厚は、当該TiN膜を構成するTiN分子の大きさのほぼ2倍であることを特徴とする請求項14または請求項15に記載の成膜方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】成膜方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、CVD成膜方法に関し、特に、半導体装置において例えばバリア層、キャパシタ上部電極、ゲート電極、コンタクト部等として用いられるTiN系薄膜の成膜工程等に適用して有効な技術に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造においては、最近の高密度化および高集積化の要請に対応して、回路構成を多層配線構造にする傾向にあり、このため、下層の半導体デバイスと上層の配線層との接続部であるコンタクトホールや、上下の配線層同士の接続部であるビアホールなどの層間の電氣的接続のための埋め込み技術が重要になっている。また、高集積化にともない、例えばDRAMメモリー部のキャパシタゲート材として Ta_2O_5 、 HfO_2 等の高誘電率材に対応した上部電極を高カバレッジで成膜する技術が重要となっている。

【0003】

近時、上述したようなコンタクトホール、ビアホールの埋め込み金属のバリア層や、キャパシタの上部電極としてTiN膜が用いられつつある。

【0004】

このような、TiN膜は従来PVDにより成膜されていたが、最近のようにデバイスの微細化および高集積化に伴って、より良質の膜を高カバレッジで成膜可能なCVDが多用されるようになってきた。

【0005】

CVDのTiN膜を成膜する際には、反応ガスとして $TiCl_4$ と窒素含有還元ガスである NH_3 またはMMH（モノメチルヒドラジン）とを用いて、 $500\sim600^\circ C$ の温度で成膜される。また、成膜の際の下地への影響を回避すべく、反応ガスおよび還元ガスを供給する工程と、還元ガスのみを供給する工程とを交互に繰り返し、 $450^\circ C$ 程度の低温成膜を可能にした技術が提案されている（特許文献1）。

【0006】

しかしながら、 Ta_2O_5 や HfO_2 等の高誘電率材は温度に敏感であり、その上にTiN膜を上部電極として成膜する場合、下地層の熱的ダメージを防止するためには $450^\circ C$ 未満というより低温での成膜が要求されるが、上述の特許文献1に開示された技術を用いてこのような低温で実用的な成膜を行おうとすると、金属窒化膜の成膜時に異常成長が起こって膜質が劣化し、比抵抗値が増大してしまう、という技術的課題があった。

また、コンタクト材料としてNiSi等を用いる場合、NiSiは耐熱性が低く、このNiSiを下地として金属窒化膜を成膜する場合も、 $450^\circ C$ 以下の低温成膜が望まれていた。

【特許文献1】特開2003-77864号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明に係る事情に鑑みてなされたものであって、 $450^\circ C$ 未満の比較的低い成膜温度で良質の金属窒化膜を成膜することが可能な成膜技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明の第1の観点は、成膜温度に加熱された被処理基板に金属化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給してCVDにより金属窒化膜を形成する第1ステップと、前記金属化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第2ステップとからなるサイクルを1サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記被処理基板の前記成膜温度は $450^\circ C$ 未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧は

30 Pa 以下である成膜方法を提供する。

【0009】

本発明の第2の観点は、成膜温度に加熱された被処理基板にTi化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給してCVDによりTiN膜を形成する第1ステップと、前記Ti化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第2ステップとからなるサイクルを1サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記被処理基板の前記成膜温度は450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧は30 Pa 以下である成膜方法を提供する。

【0010】

本発明の第3の観点は、成膜温度に加熱された被処理基板に金属化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給してCVDにより金属窒化膜を形成する第1ステップと、前記金属化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第2ステップとからなるサイクルを1サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記成膜温度が450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧を P_g (Pa)、1回の前記第1ステップにおいて形成される前記金属窒化膜の膜厚を T_{hk} (nm) とするとき、式(1)で示される成膜指標 D_i の値が5.0以下となるように前記 P_g および前記 T_{hk} を設定する成膜方法を提供する。

$$D_i = 3.5 \times \log_{10}(P_g) + \log_{10}(T_{hk}) \quad \dots\dots (1)$$

【0011】

本発明の第4の観点は、成膜温度に加熱された被処理基板にTi化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを供給してCVDによりTiN膜を形成する第1ステップと、前記Ti化合物ガスを停止して前記窒素含有還元ガスを供給する第2ステップとからなるサイクルを1サイクル以上繰り返す成膜方法であって、

前記成膜温度が450℃未満であり、前記窒素含有還元ガスの分圧を P_g (Pa)、1回の前記第1ステップにおいて形成される前記TiN膜の膜厚を T_{hk} (nm) とするとき、式(1)で示される成膜指標 D_i の値が5.0以下となるように前記 P_g および前記 T_{hk} を設定する成膜方法を提供する。

$$D_i = 3.5 \times \log_{10}(P_g) + \log_{10}(T_{hk}) \quad \dots\dots (1)$$

【0012】

金属化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを用いて金属窒化膜を成膜する場合、成膜速度および比抵抗値は、窒素含有還元ガスの分圧が高いほど増大する。一方、金属化合物ガスおよび窒素含有還元ガスを間欠的に供給して金属窒化膜を成膜する場合、間欠的供給の反復(サイクル)数の増大とともに金属窒化膜の比抵抗値は減少し、良質な金属窒化膜が得られることが知られている。

【0013】

上記した本発明の第1および第2の観点によれば、窒素含有還元ガスの分圧を30 Pa 以下とすることにより成膜速度を下げ、金属化合物ガスと窒素含有還元ガスとの反応時間を長くすることができ、金属化合物ガスを窒素含有還元ガスによって十分に還元することができる。このため、450℃未満の低い成膜温度でも異常成長のない、比抵抗値の低い良質のTiN膜等の金属窒化膜を形成することができる。

【0014】

また、本発明の第3および第4の観点によれば、金属窒化膜の膜質に与える、窒素含有還元ガスの分圧、および間欠的供給のサイクル数の双方の影響を考慮して、双方の最適な組み合わせにて、必要以上にサイクル数を増大させることなく、450℃未満の低い成膜温度下での、窒素含有還元ガスの分圧の抑制によるTiN膜等の金属窒化膜の膜質の向上を実現することができる。

【0015】

また、必要に応じて本発明の成膜方法からなる第1成膜工程と、第2成膜工程からなる2段階の成膜を連続して行うことで、低温成膜による比抵抗値の低い良質のTiN膜等の金属窒化膜の形成と、当該金属窒化膜の成膜のスループットの向上とを両立させることが

可能になる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、450℃未満の比較的低い成膜温度で電極として用い得る良質の金属窒化膜を成膜することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について具体的に説明する。

以下の説明においては、金属化合物ガスとして $TiCl_4$ ガスを用い、窒素含有還元ガスとして NH_3 ガスを用いて、熱CVDで窒化チタン(TiN)の薄膜を成膜する場合について説明する。

【0018】

図1は、本発明に係る成膜方法を実施する成膜装置の一例を示す概略構成図である。

成膜装置40は、気密に構成された略円筒状のチャンバー51を有しており、その中には被処理体であるウエハWを水平に支持するためのサセプタ52がその中央下部に設けられた円筒状の支持部材53により支持された状態で配置されている。このサセプタ52は AlN 等のセラミックスからなり、その外縁部にはウエハWをガイドするためのガイドリング54が設けられている。また、サセプタ52にはヒーター55が埋め込まれており、このヒーター55はヒーター電源56から給電されることにより被処理基板であるウエハWを所定の温度に加熱する。サセプタ52には、下部電極として機能する電極58がヒーター55の上に埋設されている。

【0019】

チャンバー51の側面部には搬入出口92が開口され、この搬入出口92は、ゲートバルブGを介して外部の図示しない真空状態のウエハ搬送室から図示しないウエハ搬送装置によりサセプタ52との間におけるウエハWの搬入出が行われる構成となっている。

【0020】

サセプタ52のウエハWの載置領域には、図示しない前記ウエハ搬送装置との間におけるウエハWの受け渡しを行う際に、当該ウエハWを昇降させるための複数の昇降ピン89が貫通して設けられ、これらの昇降ピン89は、駆動アーム90を介して昇降機構91にて昇降駆動される。

【0021】

チャンバー51の底部には、排気室86が設けられ、排気管87を介して排気装置88に接続されており、チャンバー51の内部を所望の真空度に均一に排気することが可能になっている。

【0022】

チャンバー51の天壁51aには、絶縁部材59を介してシャワーヘッド60が設けられている。このシャワーヘッド60は、上段ブロック体60a、中段ブロック体60b、下段ブロック体60cで構成されている。

【0023】

下段ブロック体60cにはガスを吐出する吐出孔67と68とが交互に形成されている。上段ブロック体60aの上面には、第1のガス導入口61と、第2のガス導入口62とが形成されている。上段ブロック体60aの中では、第1のガス導入口61から多数のガス通路63が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路65が形成されており、上記ガス通路63が水平に延びる連通路63aを介してこれらガス通路65に連通している。さらにこのガス通路65が下段ブロック体60cの吐出孔67に連通している。また、上段ブロック体60aの中では、第2のガス導入口62から多数のガス通路64が分岐している。中段ブロック体60bにはガス通路66が形成されており、上記ガス通路64がこれらガス通路66に連通している。さらにこのガス通路66が中段ブロック体60b内に水平に延びる連通路66aに接続されており、この連通路66aが下段ブロック体60cの多数の吐出孔68に連通している。そして、上記第1および第2のガス導入口61

、62は、それぞれ後述するガス供給機構110に接続されている。

【0024】

ガス供給機構110は、クリーニングガスである ClF_3 ガスを供給する ClF_3 ガス供給源111、 Ti 含有ガスである TiCl_4 ガスを供給する TiCl_4 ガス供給源112、 N_2 ガスを供給する第1の N_2 ガス供給源113、窒化ガスである NH_3 ガスを供給する NH_3 ガス供給源114、 N_2 ガスを供給する第2の N_2 ガス供給源115を有している。そして、 ClF_3 ガス供給源111には ClF_3 ガス供給ライン116が、 TiCl_4 ガス供給源112には TiCl_4 ガス供給ライン117が、第1の N_2 ガス供給源113には第1の N_2 ガス供給ライン118が、 NH_3 ガス供給源114には NH_3 ガス供給ライン119が、第2の N_2 ガス供給源115には第2の N_2 ガス供給ライン120が、それぞれ接続されている。また、図示しないが Ar ガス供給源も有している。そして、各ガス供給ラインにはマスフローコントローラ122およびマスフローコントローラ122を挟んで2つのバルブ121が設けられている。

【0025】

シャワーヘッド60の第1のガス導入口61には TiCl_4 ガス供給源112から延びる TiCl_4 ガス供給ライン117が接続されており、この TiCl_4 ガス供給ライン117には ClF_3 ガス供給源111から延びる ClF_3 ガス供給ライン116および第1の N_2 ガス供給源113から延びる第1の N_2 ガス供給ライン118が接続されている。また、第2のガス導入口62には NH_3 ガス供給源114から延びる NH_3 ガス供給ライン119が接続されており、この NH_3 ガス供給ライン119には、第2の N_2 ガス供給源115から延びる第2の N_2 ガス供給ライン120が接続されている。

【0026】

したがって、プロセス時には、 TiCl_4 ガス供給源112からの TiCl_4 ガスが第1の N_2 ガス供給源113からの N_2 ガスとともに TiCl_4 ガス供給ライン117を介してシャワーヘッド60の第1のガス導入口61からシャワーヘッド60内に至り、ガス通路63、65を経て吐出孔67からチャンバー51内へ吐出される一方、 NH_3 ガス供給源114からの窒素含有還元ガスである NH_3 ガスが第2の N_2 ガス供給源115からの N_2 ガスとともに NH_3 ガス供給ライン119を介してシャワーヘッド60の第2のガス導入口62からシャワーヘッド60内に至り、ガス通路64、66を経て吐出孔68からチャンバー51内へ吐出される。

【0027】

すなわち、シャワーヘッド60は、 TiCl_4 ガスと NH_3 ガスとが全く独立してチャンバー51内に供給されるポストミックスタイプとなっており、これらは吐出後に混合され熱エネルギーによって反応が生じる。なお、バルブ121およびマスフローコントローラ122はコントローラ123によって制御される。

【0028】

次に、このような装置を用いた成膜方法の第1の実施の形態について説明する。

まず、チャンバー51内を排気装置88により引き切り状態とし、第1の N_2 ガス供給源113および第2の N_2 ガス供給源115から N_2 ガスをシャワーヘッド60を介してチャンバー51内に導入しつつ、ヒーター55によりチャンバー51内を予備加熱する。温度が安定した時点で、第1の N_2 ガス供給源113、 NH_3 ガス供給源114および TiCl_4 ガス供給源112からそれぞれ N_2 ガス、 NH_3 ガスおよび TiCl_4 ガスをシャワーヘッド60を介して所定流量で導入し、チャンバー内圧力を所定値に維持しつつ TiCl_4 ガスをプリフローライン（図示せず）を介して排気して流量を安定化させ、ヒーター55による加熱によりチャンバー51内壁、サセプタ52、ガイドリング54およびシャワーヘッド60等のチャンバー内部材表面に TiN 膜をプリコートする。

【0029】

プリコート処理が終了後、 NH_3 ガスおよび TiCl_4 ガスを停止し、第1および第2の N_2 ガス供給源113および115から N_2 ガスをパージガスとしてチャンバー51内に供給してチャンバー51内のパージを行い、その後、必要に応じて、 N_2 ガスおよび N

H₃ガスを流し、プリコートしたTiN薄膜の表面の窒化処理を行い、プリコート膜を安定化させる。

【0030】

その後、排気装置88によりチャンバー51内を急激に真空排気して引き切り状態とし、ゲートバルブGを開にして、搬入出口92を介してウエハWをチャンバー51内へ搬入する。そして、チャンバー51内にN₂ガスを供給してウエハWを予備加熱する。ウエハの温度が成膜温度にほぼ安定した時点で、TiN膜の成膜を開始する。

TiN膜を成膜する際には、ヒーター55によりウエハ温度を400℃未満、好ましくは350℃以下にする。これにより、下地膜としてキャパシタ材であるTa₂O₅、HfO₂、HfSiO、PZT、BST、RuO₂、ReO₂等の熱的影響を受けやすい膜が形成されていても、下地にダメージを与えることなく成膜可能となる。

【0031】

ウエハ温度をこのように設定した状態で、図2のタイミングチャートに示すようにしてTiN成膜を行う。すなわち、最初に、TiCl₄ガス供給源112、NH₃ガス供給源114から、TiCl₄ガスG1、NH₃ガスG2を、第1および第2のN₂ガス供給源113、115からのN₂ガスG3にキャリアさせてチャンバー51内に供給し、熱CVDによりTiN膜を成膜する第1ステップを行い、次いで、TiCl₄ガスG1、NH₃ガスG2を停止し、図示しないパージガスラインからパージガスとしてN₂ガスG3をチャンバー51内に導入し、チャンバー51内のパージを行い、その後、NH₃ガス供給源114からNH₃ガスG2を、第2のN₂ガス供給源115からのN₂ガスG3にキャリアさせてチャンバー51内に供給してアニールを行う第2ステップを行う。引き続き、NH₃ガスG2を停止し、図示しないパージガスラインからパージガスとしてN₂ガスG3をチャンバー51内に導入し、チャンバー51内のパージを行う。

【0032】

以上の工程を1サイクルとして1サイクル以上、好ましくは複数サイクル、より好ましくは3サイクル以上、例えば12～24回程度繰り返す。このときのガスの切替は、コントローラ123によりバルブを切り替えることにより行われる。

【0033】

しかし、このような条件で成膜を行っただけでは、上述のような400℃未満、望ましくは350℃未満の低温成膜において、異常成長が起こって膜質が低下し、比抵抗が増大してしまう。

【0034】

このため、本実施形態では、このようなTiN成膜の際の第1ステップにおけるNH₃分圧を30Pa以下とする。これにより、実用的な成膜操作において異常成長のない、比抵抗の低い良質のTiN膜を成膜することができる。

【0035】

従来は、TiN膜の成膜において、成膜速度が還元ガスであるNH₃のガス分圧に比例することから、有害な粉状の副生成物が生じない範囲で可能な限りNH₃分圧を大きくして高スループットの成膜が指向されていたが、本実施形態では、従来の技術常識に反して、成膜の際のNH₃分圧を30Pa以下と低くする。これにより、TiCl₄とNH₃との反応時間を長くして成膜速度を下げることができ、TiCl₄をNH₃によって十分に還元することができる。したがって、上述のような低温成膜が可能となる。

また、TiN膜を成膜する前に、窒素原子または水素原子を含むガスを導入し、絶縁膜表面を軽く窒化してもよい。

【0036】

異常成長のない、比抵抗の低い良質のTiN膜を成膜するための製造マージンをより広くする観点からは、成膜の際のNH₃分圧を20Pa以下にすることが望ましい。さらに望ましくは15Pa以下である。このような条件で、上述のサイクルを必要な回数だけ実施することにより、目的の厚さのTiN膜をウエハW上に成膜する。このTiN膜の膜厚は、たとえば、10～100nm、好ましくは20～50nmである。

【0037】

以上のことを実験によって確認した結果を図3に示す。この図3は、図2に例示されるような間欠的なガス供給による成膜において、成膜対象のウェハWの温度（成膜温度）が350℃の場合におけるNH₃ガスG2の分圧（Pa）と、得られるTiN膜の比抵抗値（ $\mu\Omega\text{-cm}$ ）との関係を示している。

【0038】

この図3から明らかなように、1サイクルで形成される膜厚が大きいほど、必要なサイクル数は少なくなる。たとえば、最終膜厚が20nmのTiN膜を形成する場合、1サイクルで形成される膜厚 T_{hk} が2.5nm、1.25nm、0.63nm、0.31nmでは、それぞれ、8、16、32、64サイクル反復する必要がある。そして、1サイクルで形成される膜厚が大きくサイクル数が少ないほど高スループットとなるが、異常成長や比抵抗の増大も起こりやすくなる。

【0039】

この図から、NH₃ガスG2の分圧が30Pa以下であれば、1サイクル当たりの膜厚が実用的な膜厚である0.63nm（32サイクル）において、上部電極として適正な比抵抗値の目安である800 $\mu\Omega\text{-cm}$ 以下で、異常成長が発生しないことが確認される。また、NH₃ガスG2の分圧が、20Pa以下であれば、1サイクル当たりの膜厚がさらに厚い1.25nm（16サイクル）においても低比抵抗値で異常成長のない膜が成膜されることが確認される。

【0040】

TiN膜の成膜処理において、チャンバー51内の全圧は、10～1000Paが例示され、好ましくは40～667Paである。

【0041】

各ガスの供給流量については、TiCl₄ガスG1は5～100mL/分が例示される。また、NH₃ガスG2は、成膜時は5～100mL/分、アニール時30～5000mL/分が例示される。また、パージ用のN₂ガスG3は、50～5000mL/分、望ましくは50～1000mL/分が例示される。

【0042】

そして、TiN膜の成膜に際し、図2に示す第1ステップの時間としては2～8秒間が例示され、その後のパージの時間としては0.5～20秒間が例示され、第2ステップの時間としては0.5～8秒間が例示され、その後のパージの時間としては0.5～20秒間が例示される。

【0043】

TiN成膜工程が終了後、NH₃ガスおよびTiCl₄ガスを停止し、図示しないパージガスラインからN₂ガスをパージガスとして好ましくはそれぞれ0.5～10L/minの流量で流して、チャンバー51内のパージを行い、その後、N₂ガスおよびNH₃ガスを流し、ウェハWに成膜したTiN薄膜の表面のナイトライド処理を行う。この際のN₂ガスの供給は、第1および第2のN₂ガス供給源113および115のいずれか、または両方から行われる。なお、このナイトライド処理は必須なものではない。

【0044】

所定時間経過後、N₂ガスおよびNH₃ガスを徐々に停止し、これらのガスの供給が完全に停止された時点でプロセスを終了する。

【0045】

このように、本第1の実施の形態では、400℃未満、一例として350℃の成膜温度下において、前後にパージをはさんだ第1ステップおよび第2ステップという交互的なガスフローを行うことにより成膜する場合において、窒素含有還元ガスであるNH₃ガスG2の分圧を20Pa以下、望ましくは15Pa未満としているので、第1ステップで成膜速度を抑制して、十分な時間をかけて成膜されたTiN膜が第2ステップのアニールにより効率的に脱Clされ、膜中の残留塩素を著しく低くすることができ、低温成膜であっても残留塩素の少ない低比抵抗値の良質のTiN膜を成膜することができる。

【0046】

すなわち、DRAMメモリー部のキャパシタゲート材として用いられる Ta_2O_5 、 HfO_2 、 $HfSiO$ 、 PZT 、 BST 、 RuO_2 、 ReO_2 等の高誘電率材、コンタクト材料として用いられる $NiSi$ 膜のような熱的に不安定な下地上に、上部電極として TiN 膜を形成する場合でも、比較的低温の $350^\circ C$ 以下にて、異常成長のない比抵抗値の低い良質の TiN 膜からなる上部電極を高カバレッジで成膜することが可能となる。

【0047】

なお、 TiN 薄膜14の成膜初期のみ、上述の NH_3 分圧を $30Pa$ 以下にした交互的成膜を $450^\circ C$ 未満の低温で行い（第1成膜工程）、下地に対して影響を与えない厚さまで成膜後、連続して、温度 $450^\circ C$ 以上で通常の連続的な $CVD-TiN$ 成膜（連続成膜）、または NH_3 分圧を $30Pa$ 以上で図2のサイクルを実施する成膜（第2成膜工程）を行ってもよい。これにより、スループットを向上させることができる。

この場合に、第1成膜工程による TiN 膜の膜厚は、たとえば $5\sim 50nm$ であり、第2成膜工程による TiN 膜の膜厚は、たとえば $5\sim 95nm$ である。

【0048】

次に第2の実施の形態について説明する。

上述の、図3から読み取れるように、1サイクルの膜厚を小さくしてサイクル数を増やせば、スループットは低下するものの、 NH_3 ガスG2の分圧が $30Pa$ を超えても良質な TiN 膜を形成することは可能である。

【0049】

そこで、本実施の形態では、上述のようなサイクルを所定回数行って TiN 膜を成膜する際に NH_3 ガスG2の分圧、および1サイクル当たりの膜厚 T_{hk} の双方の兼ね合いを考慮して成膜条件を決定する。

【0050】

すなわち、成膜の際の NH_3 分圧を P_g 、1回の第1のステップにおいて成膜される TiN 膜の膜厚を T_{hk} (nm) とするとき、以下の(1)式で示される成膜指標 D_i の値が 5.0 以下となるように、 P_g および T_{hk} を設定する。

$$D_i = 3.5 \times \log_{10}(P_g) + \log_{10}(T_{hk}) \quad \dots\dots (1)$$

【0051】

この関係を図4に示す。この図4では、横軸に、式(1)で示される成膜指標 D_i をとり、縦軸に TiN 膜の比抵抗値をとったものである。この図4から明らかなように、上部電極として好適な目安である比抵抗値が $800\mu\Omega-cm$ 以下の TiN 膜を得るためには、成膜指標 D_i を 5.0 以下とすればよい。

【0052】

すなわち、 NH_3 ガスG2の分圧 P_g と、1サイクル当たりの膜厚 T_{hk} との組み合わせによって決まる成膜指標 D_i を、 5.0 以下とすることによって、得られる膜質を損なうことなく、 NH_3 ガスG2の分圧とスループットの組み合わせを随意に決定することができる。

この第2の実施の形態においては、他の工程は第1の実施の形態と同様に行われ、他の成膜条件も第1の実施の形態と同様である。

【0053】

この第2の実施の形態のように、この成膜装置40における、 $350^\circ C$ 以下の成膜工程における NH_3 ガスG2の分圧や、サイクル数（1サイクルの膜厚 T_{hk} ）等の成膜条件を、式(1)にて示される成膜指標 D_i が 5.0 以下になるように決定することにより、たとえば、DRAMメモリー部のキャパシタ材として用いられる Ta_2O_5 、 HfO_2 、 $HfSiO$ 、 PZT 、 BST 、 RuO_2 、 ReO_2 等の高誘電率材、コンタクト材料として用いられる $NiSi$ 膜のような熱的に不安定な下地上に、上部電極として TiN 膜を形成する場合でも、比較的低温の $350^\circ C$ 以下にて、比抵抗値の低い良質の TiN 膜からなる上部電極を高カバレッジで成膜することが可能となる。

【0054】

次に、本発明に係る成膜方法によって成膜されたTiN薄膜をメタル配線層のコンタクト部の形成工程に用いた例について図5を参照しながら説明する。この図5の例では、Si基板上に形成された配線層等のNiSi膜10上に層間絶縁膜11が形成されており、層間絶縁膜11にはNiSi膜10に達するコンタクトホール12が形成されている。層間絶縁膜11およびコンタクトホール12にはTi薄膜13が形成され、Ti薄膜13とNiSi膜10の接合部には、Ti薄膜13側からのTiと、NiSi膜10側からのSiが相互に拡散し合うことでTiSi部10aが形成されている。Ti薄膜13の上には本発明の方法で低温形成されたTiN薄膜14が積層されている。

【0055】

TiN薄膜14の下地となるNiSi膜10は耐熱性が低く熱に敏感であるが、本実施の形態では、上述のように、NH₃分圧を30Pa以下に低くして、比抵抗値の低いTiN薄膜14を400℃未満、より好ましくは350℃以下の低温で形成するため、NiSi膜10は熱的なダメージを受けることがなく、良好なコンタクトを形成することができる。

【0056】

このTiN薄膜14の上には例えばCuまたはWからなるメタル配線層16が形成されている。このメタル配線層16はコンタクトホール12内にも充填され、TiSi部10aを介してNiSi膜10とメタル配線層16とが導通される。上述のようにTiSi部10aの低抵抗値を維持しつつ、TiN薄膜14が形成できるため、TiSi部10aを介したメタル配線層16とNiSi膜10との良好な電氣的導通が達成される。

【0057】

次に、本発明に係るTiN薄膜をDRAM等のキャパシタ構造に用いた例について図6を参照しながら説明する。この図6の例では、Si基板20の不純物拡散領域20aには、表面が凹凸をなすことで大きな表面積（すなわちキャパシタの大きな電荷蓄積量）を実現するHSG（hemispherical grained）多結晶シリコン等のアモルファスSiからなる下部電極層21が接続されており、この下部電極層21の上部は、RTN（Rapid Thermal Nitritization）処理を施すことにより極薄いSiNバリア層22が形成され、その上にTa₂O₅からなる絶縁層23が形成され、さらに、その上には本発明の成膜方法で形成されたTiN薄膜からなる上部電極層24が形成されている。そして、上部電極層24の上にはメタル配線層（図示せず）が形成されている。

【0058】

TiN薄膜からなる上部電極層24の成膜に際して下地となるTa₂O₅からなる絶縁層23は、熱的に不安定でダメージを受けやすいが、本実施の形態の場合には、成膜時のNH₃分圧を30Pa以下に低くして、450℃未満の低温成膜を行うので、熱に敏感なTa₂O₅からなる絶縁層23がダメージを受けることがなく、良好な絶縁性を維持でき、キャパシタ部、延いてはメモリ素子全体の歩留りが向上する。

【0059】

次に、本発明に係るTiN薄膜をDRAM等のキャパシタ構造に用いた別の例について図7を参照しながら説明する。この図7の例では、Si基板30の不純物拡散領域30aには、アモルファスSiからなる下部電極層31が接続されており、この下部電極層31の上には、シリコンにRTN（Rapid Thermal Nitritization）処理を施して形成されたSiNバリア層32を介してTa₂O₅からなる絶縁層33が形成され、その上には本発明のTiN系薄膜からなる上部電極層34が形成されている。そして、上部電極層34の上にはメタル配線層（図示せず）が形成されている。

TiN薄膜からなる上部電極層34の成膜に際して下地となるTa₂O₅からなる絶縁層33は、熱的に不安定でダメージを受けやすいが、本実施の形態の場合には、成膜時のNH₃分圧を30Pa以下に低くして、450℃未満の低温成膜を行うので、熱に敏感なTa₂O₅からなる絶縁層33がダメージを受けることがなく、良好な絶縁性を維持でき、キャパシタ部、延いてはメモリ素子全体の歩留りが向上する。

【0060】

なお、本発明は、上記実施の形態に限らず種々変形可能である。例えば、上記実施の形態ではTi含有化合物ガスとしてTiCl₄を用いたが、例えば有機Ti化合物等、他のガスを用いても良い。また窒素含有還元ガスとしてNH₃を用いたが、MMH等の他のガスを用いても良い。さらに、上記実施の形態では、TiNの成膜に適用した場合について示したが、Ta₂NやWN等の一般の金属窒化膜にも適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の成膜方法は、TiN等に限らず、一般の金属窒化膜等の成膜に広く適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明の一実施の形態である成膜方法に用いられる成膜装置の構成の一例を示す略断面図。

【図2】本発明の一実施の形態である成膜方法におけるガス供給制御の一例を示す線図。

【図3】本発明の一実施の形態である成膜方法の作用および効果の一例を示す線図。

【図4】本発明の一実施の形態である成膜方法の変形例の作用の一例を示す線図。

【図5】本発明に係る成膜方法によるTiN薄膜をメタル配線層のコンタクト部に用いた例を示す断面図。

【図6】本発明に係る成膜方法によるTiN薄膜をDRAM等のキャパシタ構造に用いた例を示す断面図。

【図7】本発明に係る成膜方法によるTiN薄膜をDRAM等のキャパシタ構造に用いた別の例を示す断面図。

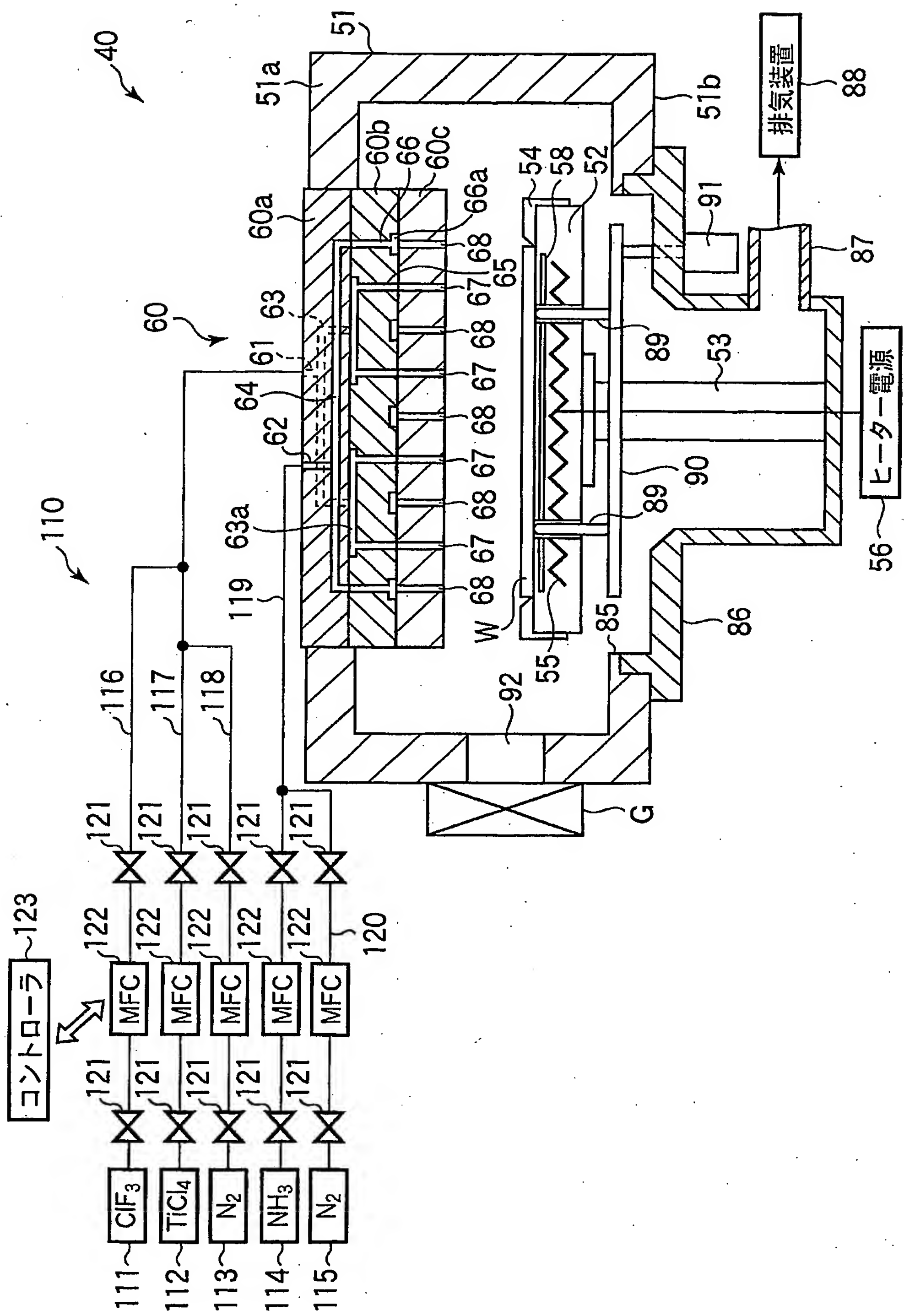
【符号の説明】

【0063】

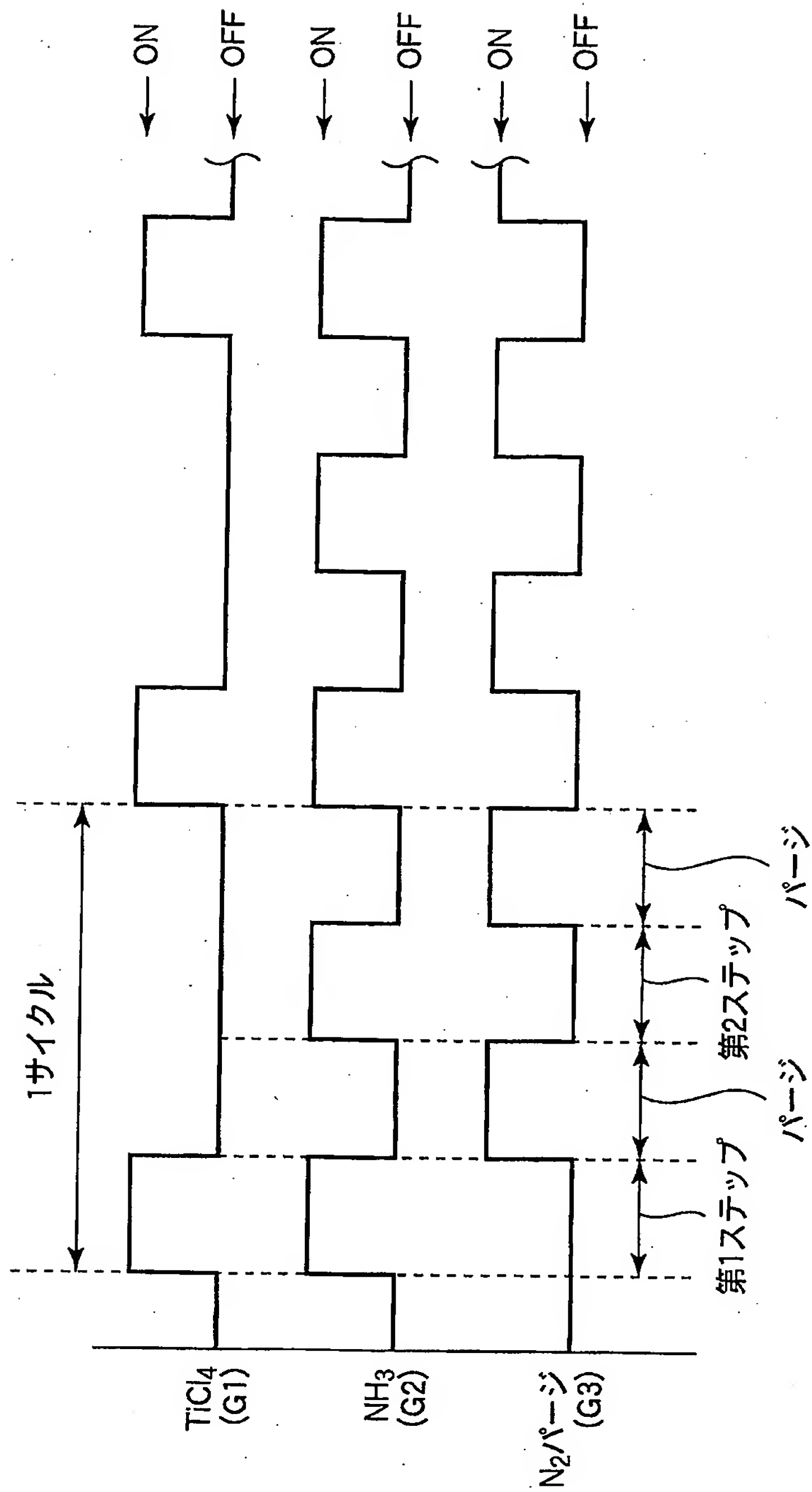
- 10...NiSi膜
- 10a...TiSi部
- 11...層間絶縁膜
- 12...コンタクトホール
- 13...Ti薄膜
- 14...TiN薄膜
- 16...メタル配線層
- 20...Si基板
- 20a...不純物拡散領域
- 21...下部電極層
- 22...SiNバリア層
- 23...絶縁層
- 24...上部電極層
- 30...Si基板
- 30a...不純物拡散領域
- 31...下部電極層
- 32...SiNバリア層
- 33...絶縁層
- 34...上部電極層
- 40...成膜装置
- 51...チャンバー
- 60...シャワーヘッド
- 110...ガス供給機構
- 111...ClF₃ガス供給源
- 112...TiCl₄ガス供給源

113...第1の N_2 ガス供給源
114... NH_3 ガス供給源
115...第2の N_2 ガス供給源
 D_i ...成膜指標
 G_1 ... $TiCl_4$ ガス (金属化合物ガス)
 G_2 ... NH_3 ガス (窒素含有還元ガス)
 G_3 ... N_2 ガス
 T_{hk} ...1サイクルあたりに形成される膜厚
 W ...ウエハ

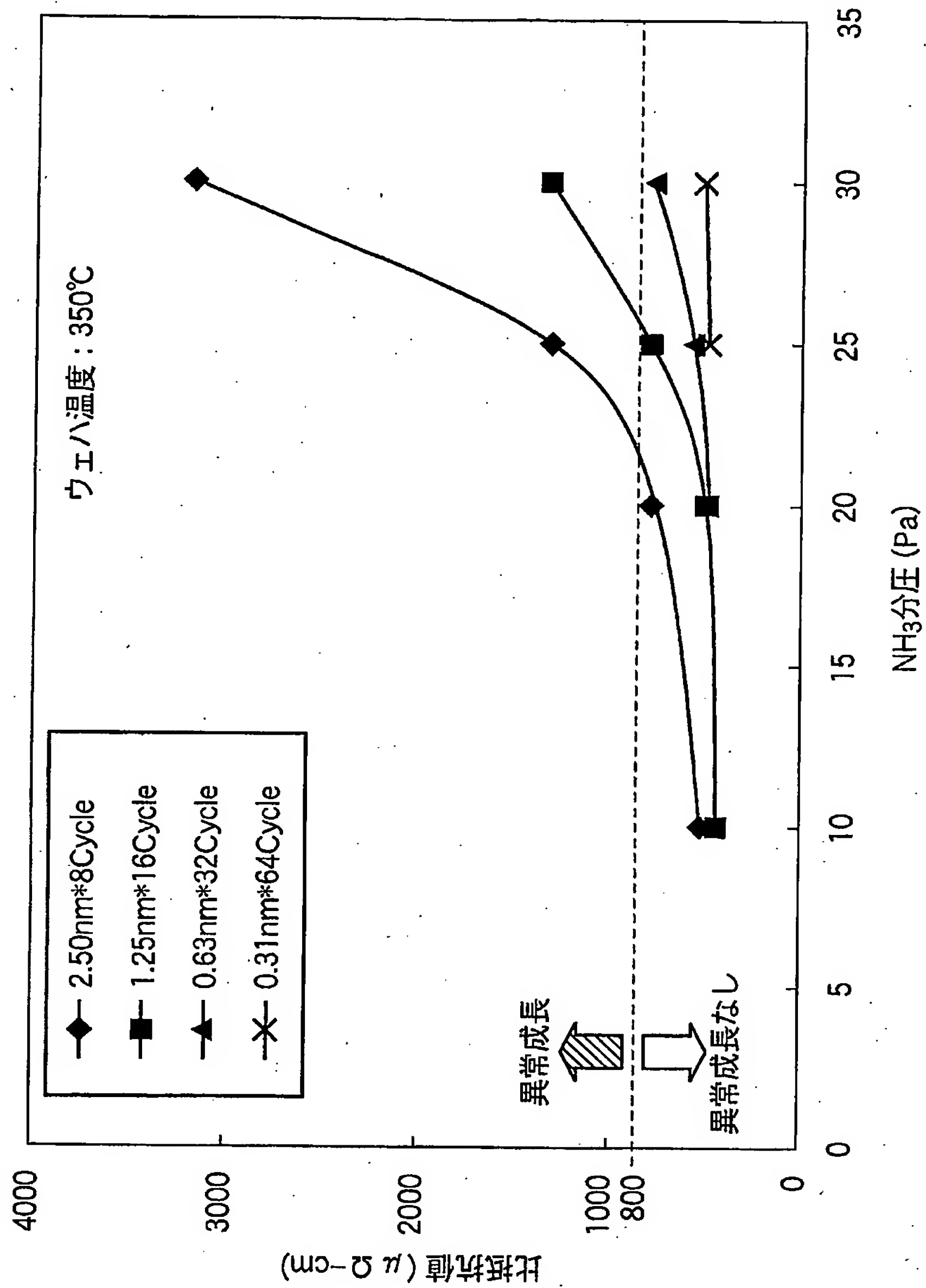
【書類名】 図面
【図1】



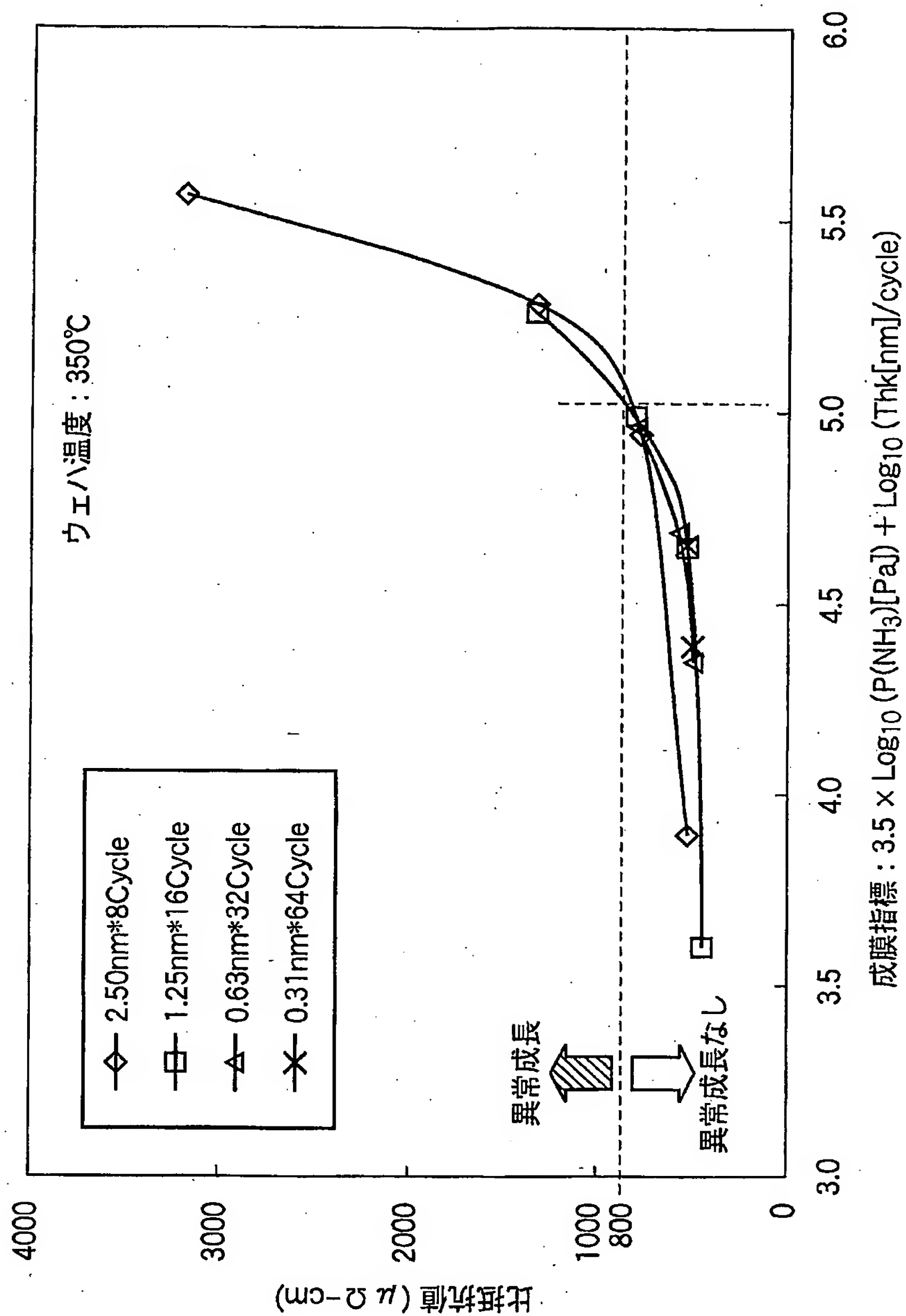
【図 2】



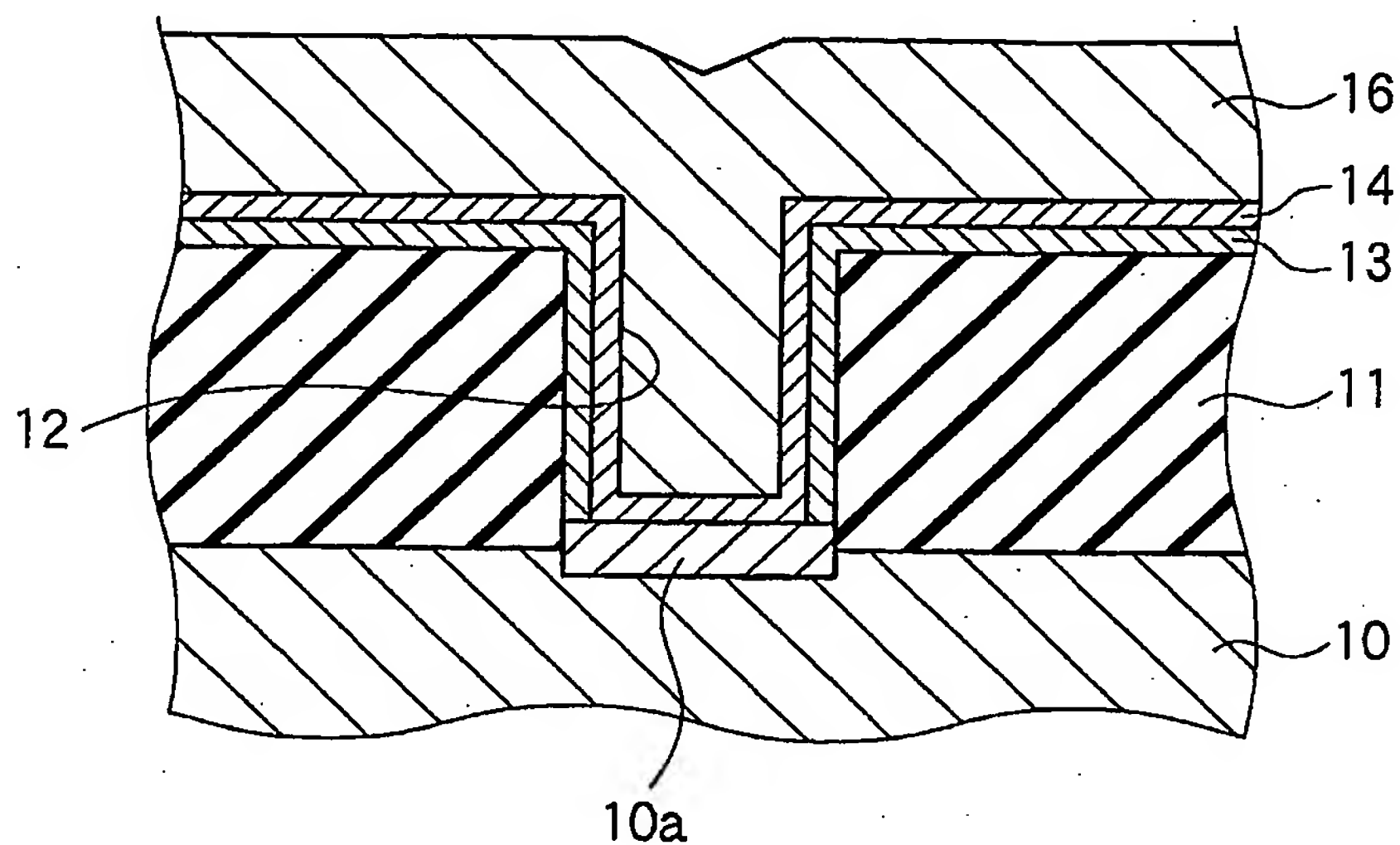
【図 3】



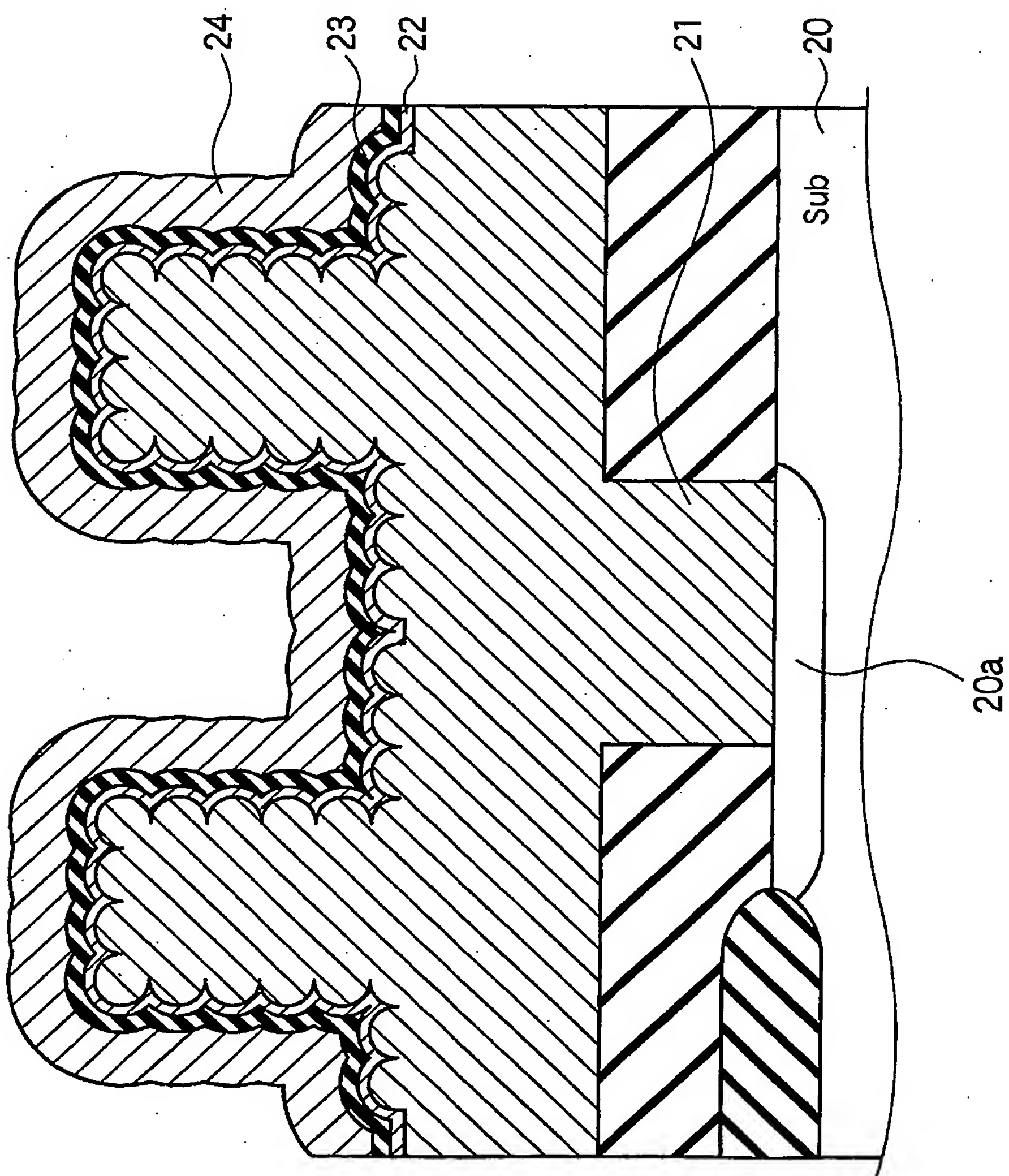
【図 4】



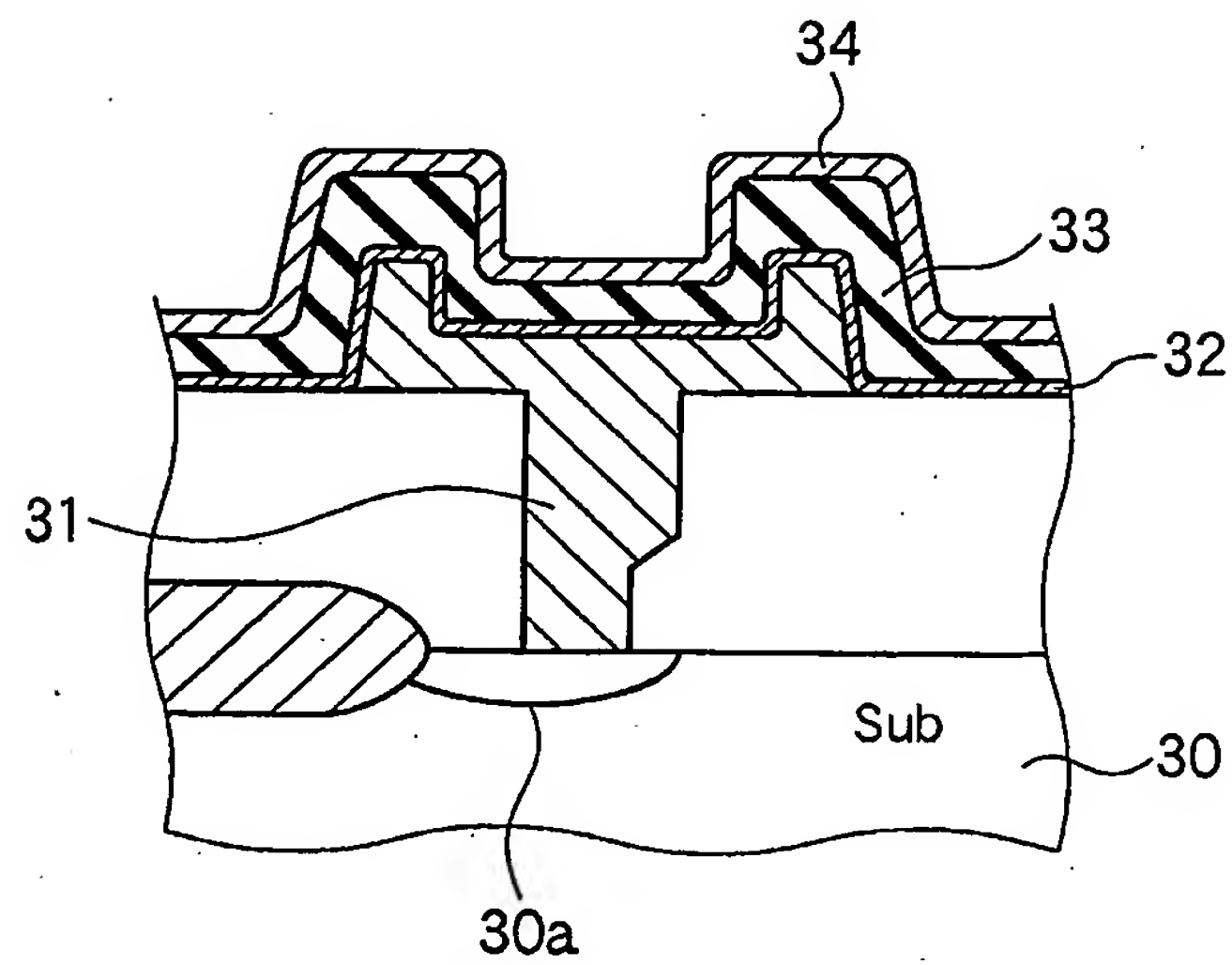
【図5】



【図6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 450℃未満の比較的低い成膜温度で良質の金属窒化膜を成膜する。

【解決手段】 成膜温度に加熱されたウエハに TiCl_4 ガスおよび NH_3 ガスを供給して CVD により TiN を形成する第1ステップと、 NH_3 ガスを供給する第2ステップとを交互に複数回繰り返す成膜方法において、ウエハの成膜温度を 350℃以下とし、 NH_3 ガスの分圧を 20 Pa 以下、望ましくは 15 Pa 未満とする。比抵抗値が $800 \mu\Omega\text{-cm}$ 以下の電極に好適な良質の TiN 膜を、熱に敏感な下地上に低温度で良好なカバレッジで形成できる。

【選択図】 図3

特願 2004-008019

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-008019
受付番号	50400061222
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 1月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月15日

特願 2004-008019

出願人履歴情報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日

2003年 4月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂五丁目3番6号

氏 名

東京エレクトロン株式会社